Ueber Metall-Isobutyr-Adine und ihre Salze.

Eine neue Klasse komplexer organ. Metallverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm Schlenk

aus München.

München, 1905.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber Metall-Isobutyr-Adine und ihre Salze.

Eine neue Klasse komplexer organ. Metallverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Wilhelm Schlenk

aus München.

München, 1905.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0210

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. O. Piloty, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat A. v. Baeyer, für das Wohlwollen und das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

In einer Veröffentlichung über das „Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate“[1]) machen O. Piloty und B. Graf Schwerin kurz Mitteilung über die Beobachtung, dass die Lösung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat, mit Manganosalzlösung und Natronlauge versetzt, an der Luft rot, mit Ferrosulfat und Ammoniak unter der gleichen Bedingung tiefblau gefärbt wird, dass ferner die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das genannte Amidin zur Abscheidung von Kristallen (tief violetten Nädelchen) führt.

Da es nicht ausgeschlossen schien, dass die genannten Reaktionen in Zusammenhang stehen könnten mit dem aus Nitroso-Isobutyramidin-Chlorhydrat und Cyankalium erhaltenen Porphyrexin und besonders mit dessen interessantem Oxydationsprodukt, dem Porphyrexid, so wurden sie zum Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung gemacht, deren Resultate in vorliegender Arbeit zusammengestellt sind. Die Erwartung, neue Beziehungen zum Porphyrexyd aufzufinden, verwirklichte sich zwar nicht, doch gewannen die Untersuchungen dadurch Interesse, dass sie zu einer neuen Klasse komplexer organischer Metallsalze führten.

Es gelang, im ganzen vier verschiedene Reihen von Angehörigen der neuen Verbindungsklasse aufzufinden:

1. Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat lieferte einen manganhaltigen Körper, welcher der Reihe der zu schildernden manganhaltigen komplexen Verbindungen angehört.

[1]) B. 34, 1869.

2. Die Anwendung von Kaliumferrat an Stelle von Permanganat unter ähnlichen Bedingungen führte zu einem Vertreter einer ähnlichen Reihe eisenhaltiger Verbindungen.

3. Bei der Behandlung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat mit sogenannter „Kobaltsäure“ entstand ein kobalthaltiger Körper, der Reihe der entsprechenden Kobaltverbindungen angehörig.

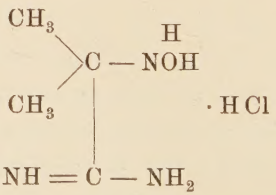
4. Aus demselben Amidinsalz liess sich durch Einwirkung von sogenanntem Nickelsuperoxyd eine entsprechende Nickelverbindung gewinnen.

In Konstitution und Eigenschaften bestehen grosse Analogien zwischen diesen vier verschiedenen Gruppen. Wenn deshalb eine der genannten Gruppen eine eingehende Besprechung gefunden hat, so werden sich die Ausführungen über die drei anderen durch Zurückgreifen auf bereits Gesagtes wesentlich vereinfachen.

Am genauesten wurde die Reihe der Manganverbindungen untersucht, weshalb über diese, gewissermassen als Repräsentanten der ganzen zu besprechenden Körperklasse, besonders ausführlich berichtet werden soll.

I. Mangani-Isobutyr-Adonium-Verbindungen.

Wenn man die wässerige Lösung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat, einer Verbindung, welcher die Struktur



zukommt, mit Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, so scheiden sich, wie bereits eingangs erwähnt wurde, aus der

Flüssigkeit dunkelviolette Nädelchen ab. Um die so entstehende neue Verbindung in möglichst guter Ausbeute zu erhalten, erweist sich die Einhaltung folgender Arbeitsbedingungen als zweckmässig:

Man lässt zu einer kalt konzentrierten Lösung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat (20 g gelöst in etwa 70 ccm Wasser) aus einer Bürette eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat ziemlich rasch unter beständigem Umschwenken der Flüssigkeit zutropfen. Nach dem Zufügen der ersten Tropfen dieses Reagens nimmt die ursprünglich ganz farblose Flüssigkeit eine schwache Blaufärbung an und gleichzeitig verwandelt sich das zugegebene Permanganat in flockiges Mangandioxydhydrat. Letzteres geht jedoch sehr bald wieder in Lösung und die Flüssigkeit nimmt alsdann eine intensive, dunkelviolette Färbung an. Fährt man mit dem Zusatz von Permanganat fort, so beginnt nach kurzer Zeit eine Kristallabscheidung, welche rasch zunimmt und die Flüssigkeit zu einem dicken Kristallbrei erstarren lässt. Man saugt nun den sehr voluminösen Filz feiner, dunkelbraun-violetter Nadeln, welche bronzefarbigen Oberflächenschimmer besitzen, auf einer Nutsche scharf ab und behandelt das Filtrat neuerdings in der angegebenen Weise mit Lösung von Kaliumpermanganat, wobei man die Flüssigkeit jetzt zweckmässig auf 40—50° erwärmt. Das Absaugen der ausgeschiedenen Kristalle muss noch ein- bis zweimal wiederholt werden, ehe die Ausbeute beendet ist. Der Punkt, wann letzteres geschehen ist, lässt sich deutlich am Auftreten einer schmutzig-braunen, durch das Ausfallen von Mangandioxydhydrat verursachten Färbung der Flüssigkeit erkennen.

Die auf einer Nutsche abgesaugten Niederschläge bilden einen festen Filz, den man, ohne ihn vorher auszuwaschen, auf Ton trocknet. Ausbeute: 20 g Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat geben 8 g dieses fast reinen Rohproduktes.

Der neue Körper lässt sich am besten durch Umkristallisieren aus Wasser oder durch Auflösen in Methylalkohol und Ausfällen mittels Äther reinigen. Löslich ist er in ungefähr acht Teilen siedenden Wassers. Nach dem Erkalten erstarrt eine derartig konzentrierte Lösung zu einem dichten Filz haarfeiner, büschelförmig vereinigter, sehr biegsamer Kristallnadeln von dunkelbraun-violetter Farbe mit Bronzeton. Methyl- und Äthyl-Alkohol lösen besonders bei Siede-Temperatur beträchtliche Mengen der Verbindung, ebenso Aceton. Dagegen ist der Körper in Äther, Chloroform, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich. Seine Lösungen sind in der Farbe einer Permanganatlösung ähnlich, haben aber einen Stich ins Braune.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung oberhalb 210°, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Sie enthält Kristallwasser, das sich durch Trocknen bei 105° vollständig entfernen lässt.

Die Analysen wurden mit der getrockneten Substanz ausgeführt.

Analysen:

I. 0,1640 g Substanz gaben 0,1985 g CO_2, 0,0890 g H_2O.
0,1202 g „ „ 32,7 ccm N bei 21°, 719 mm.
0,1995 g „ „ 0,0347 g Mn_3O_4.
0,1733 g „ „ 0,0590 g AgCl.

II. 0,2043 g „ „ 0,2471 g CO_2, 0,1138 g H_2O.
0,1174 g „ „ 32,3 ccm N bei 24°, 709 mm.
0,2007 g „ „ 0,0346 g Mn_3O_4.
0,1426 g „ „ 0,0466 g AgCl.

III. 0,1309 g „ „ 34,1 ccm N bei 19°, 725 mm.
0,3204 g „ „ 0,0573 g Mn_3O_4.
0,1845 g „ „ 0,0589 g AgCl.

$C_{12}H_{25}N_9O_3MnCl$.

Ber. C = 33,22; H = 5,77; N = 29,06; Mn = 12,69; Cl = 8,19 %
Gef. I. „ = 33,01; „ = 6,03; „ = 28,70; „ = 12,53; „ = 8,43 %
II. „ = 32,99; „ = 6,19; „ = 28,72; „ = 12,42; „ = 8,09 %
III. „ = — ; „ = — ; „ = 28,53; „ = 12,87; „ = 7,90 %

0,1836 g lufttrockene Substanz verlor bei 105° 0,0251 g H_2O = 13,67 %.

0,5102 g lufttrockene Substanz verlor bei 105° 0,0752 g H_2O = 14,74 %.

Für vier Moleküle Kristallwasser berechnen sich 14,16 % H_2O.

An der Luft nimmt die bei 105° getrocknete Substanz rapide wieder Wasser auf.

Der Analyse zufolge enthält somit der neue Körper ausser den Elementen des Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrates noch Mangan. Dieses Metall ist in der Substanz komplex gebunden, d. h. man kann es in derselben nicht direkt durch seine charakteristischen Reaktionen nachweisen, sondern erst, wenn man den ganzen Komplex zerstört hat, wie das beispielsweise durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure geschehen kann.

Bei der Erklärung des Chlorgehaltes der Verbindung sind zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: Entweder es kann das Chlor direkt an das Mangan gebunden sein, wie das etwa im Manganchlorür der Fall ist; oder aber die Verbindung ist das Chlorhydrat einer Base, welcher die Formel $C_{12}H_{24}N_9O_3Mn$ entspricht. Dass letzteres wirklich der Fall ist, beweisen zwei Versuche, die an späterer Stelle eingehender zu besprechen sind, deren Resultate aber hier schon vorausgenommen werden sollen:

1. Behandelt man die wässerige Lösung der chlorhaltigen Verbindung mit Silbernitrat, so wird das vorhandene Chlor momentan und quantitativ in Form von Chlorsilber gefällt und es entsteht eine Verbindung, welche mit der ursprünglichen, chlorhaltigen Substanz grösste Ähnlichkeit besitzt, in

ihrer Zusammensetzung sich aber dadurch von ihr unterscheidet, dass sie an Stelle des Chlors die Gruppe $-NO_3$ enthält.

2. Versetzt man eine konzentrierte, wässerige Lösung des chlorhaltigen Produktes mit viel konzentrierter Kalilauge, so scheidet sich eine Verbindung aus, deren Zusammensetzung im trockenen Zustand der Formel $C_{12}H_{24}N_5O_3Mn$ entspricht, die sich also nur durch den Mindergehalt eines Moleküls Chlorwasserstoff von der chlorhaltigen Substanz unterscheidet.

Während das unter 1. skizzierte Verhalten der Verbindung gegen Silbernitrat eine direkte Bindung zwischen Chlor und Metall nicht ausschliesst, macht die unter 2. geschilderte Einwirkung von Kalilauge auf die chlorhaltige Substanz diese Auffassung unmöglich. Denn unter der Voraussetzung, dass das Chlor an das Mangan gebunden ist, muss die Einwirkung des Alkalis notwendigerweise zu einem Produkte führen, in welchem sich an Stelle des Chlors eine Hydroxylgruppe befindet.

Somit muss das ursprünglich aus Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat und Kaliumpermanganat erhaltene Produkt angesprochen werden als das Monochlorhydrat der komplexen Base $C_{12}H_{24}N_9O_3Mn$, eine Auffassung, welche mit allen Eigenschaften der Verbindung vollständig im Einklang steht.

Einen sehr wichtigen Aufschluss über die Konstitution des manganhaltigen Komplexes lieferte der Verlauf der Aufspaltung desselben mittels starker Säure.

Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung der chlorhaltigen Substanz entfärbte sich im Verlauf von 3—4 Tagen beim Stehen bei Zimmertemperatur. Die entstandene, fast farblose Flüssigkeit enthielt dann Mangano-Sulfat, während sich am Boden und an der Wand des angewendeten Kölbchens weisse, körnige Kristalle abgeschieden hatten. Letztere waren in

Wasser ausserordentlich schwer löslich und erwiesen sich nach Analyse und Eigenschaften identisch mit dem von O. Piloty und B. Graf Schwerin beschriebenen[1]) Sulfat des Nitroso-Isobutyramidins.

Analyse:

0,0747 g Substanz gaben 0,0805 g CO_2, 0,0435 g H_2O.
0,1001 g „ „ 24 ccm N bei 23°, 717 mm.
0,2459 g „ „ 0,1756 g $BaSO_4$.

$(C_4H_9N_3O)_2 \cdot H_2SO_4$.

Ber. C = 25,27; H = 6,1; N = 25,61; SO_3 = 24,39%.
Gef. „ = 29,39; „ = 6,47; „ = 25,46; „ = 24,52%.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Nitroso-Isobutyramidin-Sulfates war es leicht, den Verlauf der Einwirkung von Schwefelsäure auf die komplexe Manganverbindung in Bezug auf die Menge des sich bildenden Amidin-Sulfates quantitativ zu verfolgen. Es ergab sich, dass der organische Bestandteil des Komplexes vollständig in Nitroso-Isobutyramidin-Sulfat verwandelt wurde.

Unter Wasserausschluss wurde die Zerlegung des manganhaltigen Komplexes in der Weise erreicht, dass bei 105° getrocknetes Chlorhydrat desselben mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur in einer sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoff-Atmosphäre gehalten wurde. Die Substanz färbte sich dabei allmählich grau und wurde schliesslich fast ganz weiss. An die Luft gebracht, zog sie begierig Wasser an. Die Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab, dass Manganchlorür und Nitroso-Isobutyramidin-Chlorhydrat entstanden war.

Unter Berücksichtigung des geschilderten Verlaufes der Zerlegung der Verbindung, der Ergebnisse der Untersuchung bezüglich des Chlorgehaltes und auf Grund des Analysenresultates lässt sich nunmehr folgendes über die Zusammen-

[1]) B. 34, 1870.

setzung des aus Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat und Kaliumpermanganat erhaltenen Körpers sagen:

Die komplexe Verbindung ist aufzufassen als das Monochlorhydrat eines Komplexes, in welchem an ein Atom Mangan drei Reste von Isobutyramidin gebunden sind. Dieser Auffassung wird folgende Formel gerecht:

$$[(C_4H_8N_3O)_3 \equiv Mn] \cdot HCl.$$

Ungewöhnlich erscheint an dieser Verbindung zunächst, dass sie das Mangan in seiner dreiwertigen Form enthält. Einen direkten, absolut zwingenden Beweis dafür zu erbringen, dass wirklich eine Manganiverbindung vorliegt, gelang bis jetzt leider noch nicht. Doch lassen sich für diese Annahme verschiedene so triftige Gründe finden, dass ihre Richtigkeit kaum in Zweifel gezogen werden kann.

Der angestellte Versuch, aus der Menge Jod, welche bei der Zersetzung einer gewogenen Menge der Manganverbindung in wässeriger Lösung mittels Salzsäure unter Zusatz von Jodkaliumlösung ausgeschieden wird, einen Schluss zu ziehen auf die Wertigkeit des Mangans im Komplex, führte zu keinem Resultat. Es wurde zwar unter den entsprechenden Versuchsbedingungen eine beträchtliche Menge freien Jodes ausgeschieden. Die einzelnen Versuche ergaben aber je nach Temperatur und Konzentration der Lösung ganz wechselnde Resultate. In allen Fällen aber wurde beträchtlich weniger Jod erhalten, als nach der Theorie zu erwarten war unter der Voraussetzung, dass je ein Atom Jod von einem Atom dreiwertigen Mangan frei gemacht wird und dass ferner jede der drei im Komplex enthaltenen Nitroso-Isobutyramidin-Gruppen (unter Bildung der entsprechenden Hydroxylamino-Verbindung) zwei Atome Jod ausscheiden wird. Der Grund für die Ungleichmässigkeit der erhaltenen Resultate ist darin zu suchen, dass das bei der Aufspaltung gebildete Nitroso-Isobutyramidin-Chlorhydrat zwar unter Bildung von Hydroxylamino-Isobutyr-

amidin-Salz aus Jodwasserstoff Jod ausscheidet, dass diese Reaktion aber nicht quantitativ verläuft, weil das genannte Reduktionsprodukt mit dem entstandenen elementaren Jod sofort unter teilweiser Umkehrung der Reaktion, d. h. unter Rückbildung der Nitrosoverbindung reagiert. Es tritt somit ein Gleichgewichtszustand ein zwischen Nitroso-Isobutyramidin, Hydroxylamino-Isobutyramidin, Jod und Jodwasserstoff. Je nach der Konzentration und Temperatur der Lösung verschiebt sich dieses Gleichgewicht nach der einen oder der anderen Seite.

Auch der Versuch, durch Zersetzung der manganhaltigen Verbindung mittels Schwefelsäure unter Zusatz einer bekannten Menge Normal-Oxalsäure-Lösung einen sicheren Anhaltspunkt bezüglich der Oxydationsstufe des Mangans in der Verbindung zu gewinnen, führte nicht zum Ziele. Die Reaktion musste nämlich bei Zimmertemperatur angestellt werden, da sich aus dem entstehenden Nitroso-Isobutyramidin-Sulfat beim Erwärmen salpetrige Säure abspaltet. Bei Zimmertemperatur scheinen aber dreiwertiges Mangan und Oxalsäure nicht quantitativ unter Bildung von Manganosalz und Kohlensäure aufeinander einzuwirken.

Trotzdem die geschilderten Versuche also keinen Aufschluss gaben über die Wertigkeit des Mangans im Komplex, so führen doch, und zwar unabhängig von dem Umstand, dass die Zusammensetzung der Verbindung tatsächlich nur unter Anwendung von dreiwertigem Mangan erklärlich ist, die im folgenden zu beschreibenden Beobachtungen zu dem Schluss, dass der Körper mit Sicherheit eine Manganiverbindung ist.

Es gelang nämlich durch die Einwirkung von Kaliumferrat (an Stelle von Kaliumpermanganat) auf die Lösung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat eine komplexe Eisenverbindung herzustellen, welche fast vollständige Analogie zeigt mit der komplexen Manganverbindung. In der Eisen-

verbindung, in welcher ebenfalls der Analyse zufolge auf ein Atom Metall drei Nitroso-Isobutyramidin-Reste treffen, ist das Eisen, wie an späterer Stelle gezeigt werden wird, zweifellos in dreiwertiger Form enthalten. Im Gegensatz dazu treffen in Verbindungen, welche Kobalt und Nickel enthalten und auch zu derselben neuen Körperklasse gehören, auf je ein Metall-Atom nur zwei Reste Nitroso-Isobutyramidin. In diesen Verbindungen ist, wie sich zeigen lässt, Kobalt und Nickel in zweiwertiger Form gebunden.

Wird eine alkalische Lösung von Nitroso-Isobutyramidin-Chlorhydrat mit Manganosalz versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit von der Oberfläche aus tiefviolett unter Bildung derselben Manganverbindung, deren Darstellungsweise aus Hydroxylaminoamidin und Kaliumpermanganat bereits geschildert wurde. Da zur Bildung des Körpers offenbar ausser Nitroso-Isobutyramidin und Manganoxydulhydrat noch Luftsauerstoff notwendig ist, so ist wohl bestimmt anzunehmen, dass das Mangan im Komplex als dreiwertiges Metall fungiert.

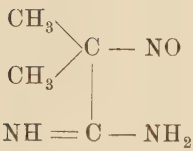
Was die für eine Manganiverbindung vielleicht erstaunlich grosse Beständigkeit und Kristallisationsfähigkeit der komplexen Verbindung betrifft, so sei hier an die von G. Urbain und A. Debierne[1]) beschriebene Manganiverbindung des Acetylacetons erinnert, die sich ebenfalls durch Beständigkeit und gutes Kristallisationsvermögen auszeichnet.

Ein wichtiges Problem bei der Erörterung der Konstitution der komplexen Manganverbindung bildet die Frage, wie sich eine Bindung zwischen dem Nitroso-Isobutyramidin-Rest und dem Metall, bezw. zwischen Nitroso-Isobutyramidin und Metalloxyd, erklären lässt.

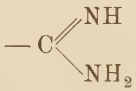
Dass eine Verbindung der Konstitution

---

[1]) C. r. 129, 303.

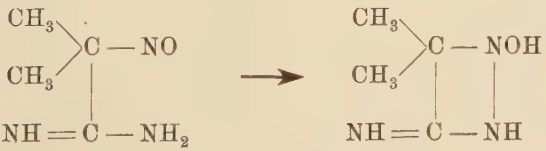


wie sie normalerweise für das freie Nitroso-Isobutyramidin angenommen werden muss, die Eigenschaften einer Säure besitzt, ist so gut wie ausgeschlossen. Denn nach allen bisherigen Erfahrungen ist sowohl eine tertiäre Nitrosogruppe als auch die Amidingruppe



zur Salzbildung mit Metall unfähig. Die einzige natürliche und brauchbare Erklärung dafür, dass die Verbindung obiger Zusammensetzung dennoch mit gewissen Metallen Salze zu bilden vermag, scheint die Annahme zu sein, dass das freie Nitroso-Isobutyramidin in einer zur oben gegebenen Konstitution tautomeren Form reagieren kann, in der Weise, wie es sich durch folgendes Formelbild veranschaulichen läst:

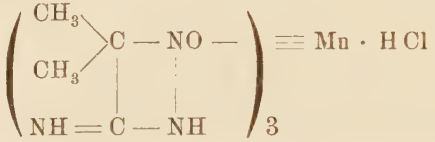
I. II.



Eine Verbindung der Struktur II kann als besondere Art von Oxim bezeichnet werden. Sie unterscheidet sich allerdings dadurch von den gewöhnlichen Oximen, dass die Gruppe =NOH nicht durch doppelte Bindung an einem einzigen Kohlenstoffatom, sondern durch zwei einfache Bindungen an zwei verschiedenen Atomen (ein Kohlenstoff- und ein Stickstoff-Atom) haftet. Da die Oxime Eigenschaften einer Säure besitzen, so kann bei dieser oximartigen Verbindung das Salzbildungsvermögen nicht auffallen.

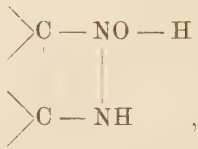
Weshalb das Pseudo-Nitroso-Isobutyramidin mit Metallen gerade in komplexe Bindung tritt, diese Frage lässt sich beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse vom Wesen der komplexen Bindung überhaupt nicht beantworten.

Unter Annahme der oximartigen Atomgruppierung in den an Mangan gebundenen Nitroso-Isobutyramidin-Resten lässt sich nunmehr folgendes Formelbild für den aus Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat und Kaliumpermanganat erhaltenen Körper aufstellen:



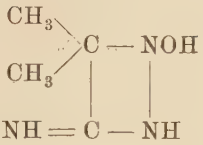
Nomenklatur. Da die zu besprechende Klasse von Verbindungen bis jetzt kein Analogon besitzt, so erscheint die Aufstellung einer passenden Nomenklatur notwendig. Es seien deshalb folgende Vorschläge gemacht:

Charakteristisch für die Struktur der hierher gehörenden Verbindungen ist die ringförmige Atomgruppierung ihres organischen Teiles:

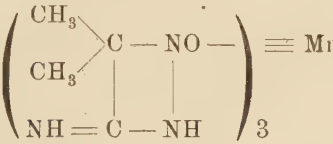


wie sie durch Umlagerung von 1-Nitroso-2-Amido-Verbindungen entstehen kann. Für Verbindungen, welche diesen Ring enthalten, sei der Name „Adine“ vorgeschlagen. Ihre Natur soll näher bezeichnet werden durch Voransetzung des Namens des Kohlenstoffgerüstes, welchem die im Ring enthaltenen beiden Kohlenstoffatome angehören, eventuell auch der Namen anderer charakteristischer Gruppen, welche mit dem Ring verbunden sind.

Die ringförmige Verbindung



ist demnach als Imido-Isobutyr-Adin zu bezeichnen. Der Verbindung



welche als Base dem beschriebenen manganhaltigen Chlorhydrat zu Grunde liegt, kommt der Name zu: Mangani-Imido-Isobutyr-Adin. Mit Beziehung auf die Analogie der Salzbildung dieser Base zu derjenigen des Ammoniaks seien, dem Namen Ammonium-Salz entsprechend, ihre Salze Mangani-Imido-Isobutyr-Adonium-Salze genannt. Da bis jetzt nur Imido-Metall-Adine gefunden wurden, so ist im folgenden, weil Verwechslungen also ausgeschlossen sind, bei den Namen der Körper die Bezeichnung als „Imido"-Verbindung der Vereinfachung halber weggelassen, und es wird also die Verbindung $C_{12}H_{24}N_9O_3Mn$ Mangani-Isobutyr-Adin genannt, während ihre Salze als Mangani-Isobutyr-Adonium-Salze bezeichnet werden. Die analogen Verbindungen, welche an Stelle des Mangans Eisen, Kobalt oder Nickel enthalten, heissen dementsprechend Ferri-Isobutyr-Adin, Cobalto-Isobutyr-Adin und Nickelo-Isobutyr-Adin. Der ganzen Klasse dieser Körper kommt dann endlich der Name Metall-Isobutyr-Adine zu.

Mangani-Isobutyr-Adin.

Lässt man eine gesättigte Lösung von Mangani-Isobutyr-Adonium-Chlorhydrat in eine mit Eis gekühlte wässerige

Kalilauge 1 : 1 einfliessen, so scheidet sich die freie Base, das Mangani-Isobutyr-Adin, augenblicklich in Form dunkelbrauner, haarfeiner Nädelchen aus, welche besonders im feuchten Zustande schönen, bronzefarbigen Oberflächenschimmer besitzen. Es wurde bei der Darstellung auf diese Weise ein äusserst voluminöser Kristallbrei erhalten, welcher scharf abgesaugt und bis zur vollständigen Entfernung der Kalilauge mit kleinen Quantitäten von eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde. Da die Verbindung in Wasser aber sehr leicht löslich ist, so konnte ein analysenreines, von der anhaftenden Kalilauge vollständig befreites Produkt auf diesem Wege nur mit beträchtlichem Verlust an Substanz erhalten werden. Aus dem Waschwasser, welches freie Base gelöst enthält, lässt sich letztere allerdings durch Zusatz von konzentrierter Kalilauge grossenteils wieder zur Abscheidung bringen.

Nach zwölfstündigem Stehen im Vakuum-Exsikkator über Natronkalk und Ätzkali enthielt die Verbindung auch ein Molekül Kristallwasser. Dasselbe entwich beim Erhitzen im Vakuum auf 100°, langsam auch bei längerem Stehen im Exsikkator.

An der Luft zieht die Substanz lebhaft Kohlensäure an. In getrocknetem Zustand zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen, plötzlich bei 220°. Zur Analyse wurde wasserfreie Substanz verwendet.

Analyse:

I. 0,2489 g Substanz gaben 0,3287 g CO_2, 0,1522 g H_2O.
0,0906 g „ „ 25,6 ccm N bei 19°, 724 mm.
0,1038 g „ „ 0,0199 g Mn_3O_4.
II. 0,1261 g „ „ 0,1510 g CO_2, 0,0739 g H_2O.
0,1389 g „ „ 39,9 ccm N bei 20°, 727 mm.

$C_{12}H_{24}N_9O_3Mn$.

Ber.: C = 36,27; H = 6,05; N = 31,74; Mn = 13,85%
Gef.: I. „ = 36,02; „ = 6,79; „ = 30,91; „ = 13,81%
II. „ = 35,92; „ = 5,51; „ = 31,41; —

Es möge hier erwähnt werden, dass sämtliche Metall-Isobutyr-Adine und Adonium-Verbindungen sich ungewöhnlich schwer bei den Analysen vollständig zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff verbrennen lassen. Die bei der Ausführung sehr vieler Verbrennungen von Substanzen aus dieser Körperklasse gesammelten Erfahrungen gehen dahin, dass bei diesen Analysen sehr leicht ein Gas unverbrannt das Verbrennungsrohr verlässt (vermutlich Cyan) und vom vorgelegten Chlorcalciumrohr aufgenommen wird. Dieser Umstand ist die Veranlassung, dass in vielen Fällen beträchtlich zu viel Wasserstoff und entsprechend zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde. Um den Übelstand zu vermeiden, ist es unerlässlich, dass man als Füllungsmaterial der Verbrennungsröhren Bleichromat anwendet und die Verbrennungen von Anfang an im Sauerstoffstrom ausführt. Auch für die Stickstoffbestimmungen empfiehlt sich die Anwendung von Bleichromat als Oxydationsmittel. Ausserdem ist zu erwähnen, dass die Verbrennungen zum Zweck der Stickstoffbestimmung nur dann befriedigende Resultate ergeben, wenn ihr Verlauf sozusagen künstlich auf $2^1/_2$—3 Stunden verzögert wird.

Das Mangani-Isobutyr-Adin ist in Wasser, Äthyl- und Methyl-Alkohol leicht löslich, in Äther dagegen ganz unlöslich. In quantitativer Ausbeute lässt es sich, wie bei der Darstellung von Eisen- und Kobalt-Isobutyr-Adin, auf folgendem einfachen Weg gewinnen: Man erhitzt die Lösung eines Halogensalzes der Verbindung in absolutem Alkohol mehrere Stunden mit frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, wobei man durch Vorlegen von Natronkalk dafür Sorge zu tragen hat, dass die Kohlensäure der Luft ferngehalten wird. Bei dieser Behandlung gibt das Mangani-Salz seine Halogenwasserstoffsäure vollständig an das Bleihydroxyd ab unter Bildung von Halogenblei, das in absolutem Alkohol unlöslich ist. Ist die Umsetzung beendet, so wird abfiltriert und die Lösung, welche

nunmehr nur freies Mangani-Isobutyr-Adin enthält, im Vakuum unter Ausschluss von Kohlensäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand ist reines Mangani-Isobutyr-Adin.

Mangani-Isobutyr-Adonium-Salze.

Durch Anlagerung von Säure an das beschriebene Mangani-Isobutyr-Adin entstehen Mangani-Isobutyr-Adonium-Salze, in denen an ein ganzes Molekül der Base ein Äquivalent Säure gebunden ist. Die komplexe Base lässt sich somit dem Ammoniak vergleichen, ein Punkt, welcher an späterer Stelle ausführlicher zu besprechen ist, da zur Behandlung dieser theoretisch interessanten Tatsache die Beobachtungen bezüglich der Salzbildung des Eisen-, Kobalt- und Nickel-Isobutyr-Adins wichtiges Material liefern.

Viele der hier zu beschreibenden Adoniumsalze liessen sich auch durch doppelte Umsetzung des bereits beschriebenen Chlorhydrates mit Alkalisalzen in guter Ausbeute erhalten.

Mangani-Isobutyr-Adonium-Jodhydrat.

Diese Verbindung kristallisiert aus, wenn man zu einer konzentrierten Lösung von Jodkalium eine gesättigte Lösung des Chlorhydrats fügt. Sie entsteht auch beim Versetzen einer kalt gesättigten methylalkoholischen Lösung von Mangani-Isobutyr-Adin mit Jodmethyl oder Jodäthyl, ein Zeichen, dass das Mangani-Adin eine starke Base ist.

Schwarze, anscheinend monokline Kristalle mit bronzefarbigem Oberflächenschimmer. Schmelzpunkt[1]): oberhalb 230° unter Zersetzung.

---

[1]) Es muss bemerkt werden, dass die Schmelzpunkte der beschriebenen Mangani-Adonium-Verbindungen keine charakteristischen Merkmale für die einzelnen Salze bilden, da die betreffenden Schmelzpunkte je nach der Schnelligkeit, mit welcher man erhitzt, ziemlich beträchtlichen Schwankungen unterliegen. Ausserdem schmelzen fast alle zu beschreibenden Substanzen unscharf.

Der Körper löst sich in Wasser nur schwer, in Alkohol noch schwerer; in Äther, Benzol, Ligroin und ähnlichen Flüssigkeiten ist er ganz unlöslich.

Die Substanz ist lufttrocken wasserfrei.

Analyse:

I. 0,1407 g Substanz gaben 0,1394 g CO_2, 0,0675 g H_2O.
0,1440 g „ „ 21,2 ccm N bei 12°, 702 mm.
0,1841 g „ „ 0,0822 g AgJ.
0,2326 g „ „ 0,0340 g Mn_3O_4.

II. 0,2371 g „ „ 0,2372 g CO_2, 0,1110 g H_2O.
0,2019 g „ „ 42,9 ccm N bei 14°, 721 mm.

$C_{12}H_{25}O_3N_6MnJ$.

Berechnet:

C = 27,43; H = 4,76; N = 24,00; Mn = 10,48; J = 24,19%

Gefunden:

I. C = 27,02; H = 5,33; N = 23,73; Mn = 10,53; J = 24,13%
II. „ = 27,27; „ = 5,20; „ = 23,70; — —

Cyanid.

Dieses Salz wurde erhalten durch doppelte Umsetzung möglichst konzentrierter wässeriger Lösungen von Chlorhydrat und Cyankalium. Gleicht in Aussehen und Löslichkeit dem Chlorhydrat. Riecht an der Luft nach Blausäure. Getrocknet wurde die Substanz im Vakuum bei 100°.

Analyse:

0,1724 g Substanz gaben 0,0379 g Ag.

$C_{13}H_{25}N_{10}O_3Mn$. Ber.: CN = 6,13%
Gef.: „ = 5,30%

Der zu niedrige Befund erklärt sich daraus, dass das Salz auch bei möglichst kurzem Aufenthalt an der offenen Luft sich zum Teil in Karbonat verwandelt.

Rhodanid.

Dieses Salz fiel beim Zusammengiessen gesättigter wässeriger Lösungen von Mangani-Isobutyr-Adin und Rhodanammon in Form hübscher Nädelchen aus. Es besitzt wie die meisten dargestellten Mangani-Adonium-Salze dunkelbraunviolette Farbe mit schwachem Bronzeton. Löslich wie das Chlorhydrat. Schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung.

Analyse:

0,1853 g Substanz gaben 0,0953 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{25}N_{10}O_3SMn$. Ber.: S = 7,02%
Gef.: „ = 7,06%.

Nitrat.

Das Nitrat wurde erhalten bei der Behandlung einer konzentrierten Lösung des Chlorhydrats mit Silbernitrat. Es gleicht in Aussehen und Eigenschaften ganz dem beschriebenen Chlorhydrat. Schmilzt oberhalb 210° unter Zersetzung. In Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. In Äther, Ligroin, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln ist es, wie auch die sämtlichen noch zu besprechenden Salze, ganz unlöslich. Es enthält lufttrocken drei Moleküle Kristallwasser, die zum Zweck der Analyse bei 105° entfernt wurden.

Analyse:

0,1521 g Substanz gaben 41,6 ccm N bei 19°, 713 mm.

$C_{12}H_{25}N_{10}O_6Mn$. Ber.: N = 30,43%
Gef.: „ = 29,46%.

Nitrit.

Entsteht durch doppelte Umsetzung aus dem Chlorhydrat und Natriumnitrit in wässeriger Lösung. Aussehen und Löslichkeit wie beim Nitrat. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 230°. Kristallisiert mit drei Molekülen Kristallwasser, die sich durch Trocknen bei 105° entfernen lassen.

Analyse:

0,1304 g Substanz gaben 0,1531 g CO_2, 0,0784 g H_2O.
0,0891 g „ „ 26,0 ccm N bei 23°, 712,5 mm.
0,1554 g „ „ 0,0261 g Mn_3O_4.

$C_{12}H_{25}N_{10}O_5Mn$.

Ber.: C = 32,43; H = 5,63; N = 31,53; Mn = 12,39%
Gef.: „ = 32,02; „ = 6,68; „ = 30,78; „ = 12,10%.

Chloroplatinat.

Dieses Salz wurde erhalten durch Versetzen von konzentrierter wässeriger Lösung des Chlorhydrats mit überschüssiger Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Schwarze, glänzende Prismen mit gelblichem, metallischem Oberflächenschimmer. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Die Lösung gleicht in der Farbe ganz derjenigen des Chlorhydrates.

Zersetzt sich bei ca. 205° unter starkem Aufblähen. Das lufttrockene Salz enthält drei Moleküle Kristallwasser. Es wurde zum Zweck der Analyse bei 105° getrocknet.

Analyse:

0,1718 g Substanz gaben 0,1498 g CO_2, 0,0762 g H_2O.
0,2015 g „ „ 37,75 ccm N bei 21°, 726 mm.
0,2319 g „ „ 0,0381 g Pt.
0,0809 g „ „ 0,0575 g Ag Cl.
0,2319 g „ „ 0,0278 g Mn_3O_4.

$C_{24}H_{50}N_{18}O_6Mn_2PtCl_6$.

Ber.: C = 23,92; H = 4,15; N = 20,93; Mn = 9,13; Pt = 16,19; Cl = 17,69%.
Gef.: C = 23,37; H = 4,84; N = 20,35; Mn = 8,64; Pt = 16,43; Cl = 17,58%.

Karbonat.

Beim Einleiten von Kohlensäure in eine konzentrierte, wässerige Lösung von freier Base schied sich das Karbonat

aus. Dasselbe gleicht im Aussehen dem Chlorhydrat, ist aber in Alkohol und in Wasser etwas schwerer löslich als dieses. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, etwas oberhalb 200°. Lufttrocken enthält es vier Moleküle Kristallwasser. Zur Analyse wurde es bei 105° getrocknet.

Analyse:

0,1602 g Substanz gaben 0,1967 g CO_2, 0,0941 g H_2O.
0,0966 g „ „ 26,8 ccm N bei 25°, 718 mm.

$C_{25} H_{50} N_{18} O_9 Mn_2$.

Ber.: C = 33,64; H = 5,84; N = 29,44%
Gef.: „ = 33,49; „ = 6,53; „ = 29,08%.

Sulfhydrat.

Die Verbindung mit Schwefelwasserstoff wurde erhalten durch Einleiten dieses Gases in eine mit Eiswasser gekühlte wässerige Lösung der Base. Sie scheidet sich dann in feinen Nädelchen vom Aussehen des Chlorhydrates ab. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 202°. Die Verbindung enthält lufttrocken zwei Moleküle Kristallwasser, die es im Vakuum bei 100° verliert.

Analyse:

I. 0,1268 g Substanz gaben 0,1544 g CO_2, 0,0826 g H_2O.
0,1217 g „ „ 32,2 ccm N bei 21°, 720 mm.
0,1589 g „ „ 0,0277 g $Mn_3 O_4$.
0,1787 g „ „ 0,0925 g $Ba SO_4$.
II. 0,2527 g „ „ 0,1303 g $Ba SO_4$.

$C_{12} H_{26} N_9 O_3 Mn S$.

Berechnet:

C = 33,41; H = 6,03; N = 29,23; Mn = 12,76; S = 7,43%

Gefunden:

I. C = 33,21; H = 7,24; N = 28,49; Mn = 72,56; S = 7,11%
II. — ; — ; — ; — ; „ = 7,08%.

Der Analyse zufolge macht die auf die beschriebene Weise erhaltene Schwefelwasserstoffverbindung des Mangani-Isobutyr-Adins eine Ausnahme von der bei allen anderen untersuchten Salzen gemachten Erfahrung, dass die komplexe Base nur ein Äquivalent Säure bindet. Mit Rücksicht darauf, dass aus Ammoniak und Schwefelwasserstoff unter den gleichen Bildungsbedingungen ein Sulfhydrat entsteht, muss man wohl die Schwefelwasserstoffverbindung des Komplexes ebenfalls als Sulfhydrat ansprechen, so dass die Existenz dieser Verbindung, in welcher ein Molekül Mangani-Isobutyr-Adin ein ganzes Molekül Schwefelwasserstoff bindet, kein triftiger Einwand gegen die Auffassung des Adins als einsäurige Base ist.

Sonstige dargestellte Salze.

Ausser den beschriebenen Mangani-Isobutyr-Adoniumsalzen wurde noch eine ganze Reihe von Salzen dieser Gruppe (Bromid, Acetat, Perchlorat, Ferrocyanat, Pikrat etc.) dargestellt. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus und gleichen, mit Ausnahme des Pikrats, im Aussehen ganz dem Chlorhydrat. Das Pikrat bildet schöne, mehrere Millimeter lange Nadeln von tiefschwarzer Farbe.

Absorptionsspektrum der Magani-Isobutyr-Adonium-Salze.

Die Intensität der Farbe der Lösungen aller Mangani-Isobutyr-Adonium-Salze gab Veranlassung zur Prüfung ihres Absorptionsspektrums. Es zeigte sich, dass die Lösungen alle Farben des Spektrums auslöschen, deren Wellenlänge kleiner als 0,625 μ ist, somit das Violett, Blau, Grün, Gelb und teilweise noch das Rot. Mit zunehmender Verdünnung verschwindet das breite, dunkle Band allmählich, ohne sich vorher in einzelne schmälere Bänder aufzulösen.

Molekulargewichtsbestimmung des Mangani-Isobutyr-Adonium-Jodids.

Um festzustellen, ob die Metall-Adonium-Verbindungen monomolekular sind, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung des Mangani-Isobutyr-Adonium-Jodids ausgeführt. Sie ergab, dass dieses Salz, wie allerdings kaum anders zu erwarten, monomolekular ist. Mit Phenol als Lösungsmittel wurde der Wert gefunden:

$$M = \frac{k \cdot p}{t - t_1} = \frac{74 \cdot 0{,}741}{0{,}109} = 503.$$

Für $C_{12}H_{25}N_9O_3MnJ$ berechnet sich der Wert 529 als Molekulargewicht.

Reduktion des Mangani-Isobutyr-Adins.

Eine wässerige Lösung der komplexen Base wurde unter Eiskühlung mittels $2^1/_2$prozentigem Natriumamalgam reduziert, wobei unter Entwicklung von Ammoniak und Ausscheidung von Manganoxydulhydrat vollständige Entfärbung eintrat. Die entstandene Flüssigkeit, welche, solange sie alkalisch war, unter Rückbildung von Mangani-Isobutyr-Adin sehr begierig Sauerstoff aus der Luft aufnahm, wurde rasch mit Schwefelsäure neutralisiert, dann filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der in Alkohol lösliche Teil des so erhaltenen Rückstandes wurde zu seiner Identifizierung in wässeriger Lösung mittels Chlor oxydiert, wobei sich ein weisses Produkt in kleinen Kristallen ausschied, welches zum Teil aus dem schwer löslichen Nitroso-Isobutyramidin-Sulfat, zum andern Teil aus einer leicht löslichen, stark sauer reagierenden Nitrosoverbindung, offenbar Nitroso-Isobuttersäure, bestand. Beide Oxydationsprodukte lassen erkennen, dass die Reduktion des Mangani-Isobutyr-Adins mittels Natriumamalgam zu Hydroxylamino-Isobuttersäure-Derivaten geführt hatte.

II. Ferri-Isobutyr-Adonium-Verbindungen.

Wie bereits an früherer Stelle erwähnt, entsteht bei der Behandlung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat mit Kaliumferrat eine Ferri-Verbindung, welche mit dem Mangani-Isobutyr-Adonium-Chlorhydrat weitgehende Analogie zeigt.

Das zur Anwendung gebrachte Kaliumferrat wurde nach der Vorschrift von Moeser[1]) bereitet. Es enthält eine wechselnde Menge von Eisenhydroxyd beigemengt; diese Verunreinigung stört jedoch die Reaktion nicht.

Eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von 5 g Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich mit etwa 4 g des genannten Präparates von Kaliumferrat behandelt. Die Flüssigkeit nahm anfänglich die Färbung einer Kaliumferrat-Lösung (ähnlich derjenigen einer Permanganat-Lösung) an, wurde aber sehr sehr bald tief dunkelblau. Zuletzt wurde sie über dem Drahtnetz noch zum Sieden erhitzt und dann mit der Pumpe rasch filtriert. Das Filtrat scheidet bald, jedoch langsam, tiefschwarze, stark glänzende Kristalle aus. Ausbeute $1^1/_2$ g.

Nach dem Zerreiben bildet die Substanz ein dunkelblaues Pulver, welches unter Zersetzung bei ca. 220° schmilzt.

Der Körper löst sich in 5—6 Teilen heissen Wassers mit tiefblauer, schwach ins Violett gehender Farbe. Er ist in Alkohol etwas schwerer löslich und wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Äther als langsam kristallisierendes Öl ausgeschieden. Zum Umkristallisieren eignet sich als Lösungsmittel am besten Wasser.

Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet. Lufttrocken enthält sie zwei Moleküle Kristallwasser.

---

[1]) J. pr. (2) 56, 425.

Analyse:

0,1403 g Substanz gaben 0,1279 g CO_2, 0,711 g H_2O.
0,1072 g „ „ 26,25 ccm N bei 17°, 709 mm.
0,2134 g „ „ 0,0361 g Fe_2O_3.
0,2571 g „ „ 0,1550 g Ag Cl.

$C_{12}H_{26}N_9O_3FeCl_2$.

Berechnet:

C = 30,57; H = 5,52; N = 26,75; Fe = 11,89; Cl = 15,1%.

Gefunden:

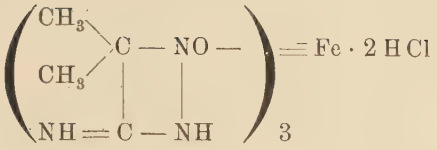
C = 30,38; H = 5,63; N = 26,49; Fe = 11,70; Cl = 14,92%.

Nach dem Ergebnis der Analyse liegt also das Dichlorhydrat einer Eisenverbindung vor, welche dem Mangani-Isobutyr-Adin vollständig analog zusammengesetzt ist.

Überraschend ist die Beständigkeit, welche die Verbindung Mineralsäuren gegenüber zeigt. So lässt sie sich beispielsweise mit konzentrierter Salpetersäure erst durch wiederholtes, vollständiges Eindampfen auf dem Wasserbad völlig zersetzen.

Geringer ist die Beständigkeit gegen starke Alkalien. Dieselben zersetzen die Lösung der komplexen Eisenverbindung bei einigem Stehen auch bei Zimmertemperatur unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd. Letzteres entstand auch, als die Zersetzung durch Kalilauge bei Luftabschluss vorgenommen wurde, ein Beweis, dass die Verbindung das Eisen in dreiwertiger Form enthält.

Wegen der Säurebeständigkeit der Eisenverbindung gelang es nicht, mit Schwefelsäure wie bei der Manganverbindung eine glatte Abspaltung des Komplexes zu bewerkstelligen. Unter Berücksichtigung der Analogie der Bildungsweise und Zusammensetzung kann es gleichwohl nicht zweifelhaft sein, dass in der beschriebenen Eisenverbindung das Dichlorhydrat eines Komplexes vorliegt, in welchem drei Pseudo-Nitrosoisobutyramidin-Reste an ein Atom Eisen fixiert sind, was folgende Formel zum Ausdruck bringt:



Ferri-Isobutyr-Adin.

Die Base, welche der im vorausgehenden beschriebenen Verbindung zu Grunde liegt, lässt sich mittels konzentrierter Kalilauge aus der Lösung des Salzes ganz ebenso gewinnen, wie es bei der Darstellung des Mangani-Isobutyr-Adins beschrieben wurde. Da jedoch die eisenhaltige Base wegen ihrer grösseren Löslichkeit in Wasser auf diese Weise nicht ohne sehr bedeutende Substanzverluste kalifrei zu erhalten war, so wurde folgender, auch zur Darstellung von Mangani-Isobutyr-Adin empfohlene Weg eingeschlagen, welcher zu analysenreiner Substanz in quantitativer Ausbeute führt.

Die Lösung des Jodhydrates der komplexen Eisenverbindung wurde mit viel frisch gefälltem Bleihydroxyd etwa zwei Stunden am Rückflusskühler unter Fernhalten der atmosphärischen Kohlensäure gekocht. Die filtrierte Flüssigkeit erwies sich dann als jodfrei. Sie wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei sich die freie Base als Aggregat von sehr schönen, glänzenden, dunkelblauvioletten, prismatischen Kristallen ausschied.

Die auf solche Weise gewonnene Substanz erwies sich als analysenrein. Nach etwa 12stündigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali enthielt die Verbindung noch ein Molekül Kristall-Alkohol. Sie wurde zur Analyse im Vakuum bei 100° vollständig getrocknet.

Analyse:

0,1401 g Substanz gaben 0,1836 g CO_2, 0,0820 g H_2O.
0,1145 g „ „ 33,25 ccm N bei 22°, 716,5 mm.
0,2127 g „ „ 0,0440 g Fe_2O_3.

$C_{12}H_{24}N_9O_3Fe$.

Ber.: C = 36,18; H = 6,03; N = 31,66; Fe = 14,07%
Gef.: „ = 35,74; „ = 6,50; „ = 30,96; „ = 14,48%.

Schmelzpunkt: 229° unter plötzlicher Zersetzung.

An der Luft zieht die Substanz Kohlensäure an. Sie ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Äther in Flocken ausgeschieden, welche nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Äther und Trocknen ein dunkelblau-violettes Pulver ergeben.

Durch Einwirkung von Säuren entstehen aus der Base Salze, in denen jedes Molekül des Ferri-Isobutyr-Adins zwei Äquivalente Säure gebunden enthält. Der Versuch jedoch, durch Behandlung der Lösung der Base mit Schwefelwasserstoff zu einer, dem aus Mangani-Isobutyr-Adin gewonnenen Sulfhydrat analogen Verbindung zu gelangen, schlug fehl, da der Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Ferrisulfid reduzierend und zersetzend auf den Komplex einwirkt.

Ferri-Isobutyr-Adonium-Salze.

Analog den Mangani-Isobutyr-Adonium-Salzen wurden die hier zu beschreibenden Salze der eisenhaltigen Base teils durch Behandlung der letzteren mit Säure, teils durch doppelte Umsetzung des bereits beschriebenen Dichlorhydrats mit Alkalisalzen erhalten.

Di-Jodhydrat.

Fügt man eine heiss gesättigte, wässerige Lösung von Ferri-Isobutyr-Adonium-Chlorid zu einer konzentrierten Jodkaliumlösung, so scheidet sich bald das Di-Jodhydrat des Ferri-Adins in schwarzen, glänzenden, prismatischen Kristallen aus. Zu Pulver zerrieben, besitzt die Substanz dunkelblaue Farbe. Sie lässt sich aus heissem Wasser, in welchem sie reichlich löslich ist, gut umkristallisieren. Ein weiteres Lösungsmittel

ist für den Körper Alkohol; aus der Lösung in letzterer Flüssigkeit scheidet sich die Eisenverbindung durch Zusatz von Äther als dunkelblaues, kristallinisches Pulver wieder aus.

Schmelzpunkt: etwa 236° unter plötzlicher Zersetzung.

Lufttrocken enthält die Substanz ein Molekül Kristallwasser. Zur Analyse wurde sie bei 105° getrocknet.

Analyse:

0,2123 g Substanz gaben 0,1703 g CO_2, 0,0845 g H_2O.
0,1068 g „ „ 19,3 ccm N bei 22°, 726 mm.
0,1444 g „ „ 0,1030 g Ag J.
0,2134 g „ „ 0,0265 g Fe_2O_3.

$C_{12}H_{26}N_9O_3FeJ_2$.

Berechnet:

C = 22,02; H = 3,98; N = 19,27; Fe = 8,56; J = 38,84%

Gefunden:

C = 21,88; H = 4,42; N = 19,53; Fe = 8,7 ; J = 38,53%.

Chloroplatinat.

Diese Verbindung fällt als dunkelblaues Kristallpulver aus bei Zusatz von Platinchloridchlorwasserstoffsäure zur wässerigen Lösung der Base oder des Chlorids.

Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Schmilzt bei 231° unter plötzlicher Zersetzung. Enthält lufttrocken drei Moleküle Kristallwasser, welche bei 105° langsam entweichen. Die Substanz wurde im getrockneten Zustand analysiert.

Analyse:

I. 0,2170 g Substanz gaben 0,1410 g CO_2, 0,0690 g H_2O.
0,1702 g „ „ 24,2 ccm N bei 19°, 726 mm.
0,2734 g „ „ 0,0257 g Fe_2O_3.
0,2073 g „ „ 0,0493 g Pt.
II. 0,1421 g „ „ 20,4 ccm N bei 19°, 725 mm.

$C_{12}H_{26}N_9O_3FePtCl_6$.

Berechnet:

C = 17,82; H = 3,22; N = 15,59; Fe = 6,93; Pt = 24,13%

Gefunden:

I. C = 17,72; H = 3,53; N = 15,6 ; Fe = 6,59; Pt = 23,78%

II. — ; — ; „ = 15,73; — ; —

Bromid.

Dargestellt durch doppelte Umsetzung des Chlorhydrates mit Bromkalium in konzentrierten Lösungen. In Aussehen und Löslichkeit dem Chlorid ganz ähnlich.

Absorptionsspektrum der Ferri-Isobutyr-Adonium-Salze.

Das Absorptionsspektrum der intensiv blauen Lösungen der komplexen Eisenverbindungen zeigt ein breites, unscharf begrenztes dunkles Band, welches, ohne ein deutliches Maximum zu besitzen, einen Teil des Rot, ferner das Orange und das Gelb des Spektrums, somit das Licht der Wellenlängen 550—630 auslöscht.

III. Cobalto-Isobutyr-Adonium-Verbindungen.

Lässt man frisch gefälltes Kobalti-Hydroxyd auf eine wässerige Lösung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat einwirken, so entsteht eine komplexe Kobaltverbindung, welche in die Klasse der Metall-Isobutyr-Adonium-Verbindungen gehört.

Vorteilhafter als die Anwendung von Kobalti-Hydroxyd erwies sich zur Darstellung der neuen Verbindung die Verwendung von sog. „Kobalt-Säure“. Unter letzterem Namen ist in der Literatur[1]) eine grüne Kobaltverbindung beschrieben, welche sich bildet, wenn man Kobaltnitratlösung mit Über-

[1]) Durrant, Ch. N. 73, 228.

schuss von Natriumbikarbonatlösung und darauf mit Lösung von Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

Der so bereitete grüne Körper wurde auf eine Nutsche abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in der Wärme (bei etwa 70°) getrocknet. Er stellte dann ein olivgrünes, mehliges Pulver dar, welches beim Übergiessen mit Säuren Kohlensäure abgab und bei gleichzeitigem Zusatz von Jodkalium Jod in Freiheit setzte. Seine Zusammensetzung schwankte bei den verschiedenen Darstellungen und es ist seine chemische Natur vorläufig noch nicht eingehender untersucht.

Solche sog. Kobaltsäure wird in kleinen Portionen in eine kalt gesättigte, auf 40—45° erwärmte wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamino-Isobutyramidin eingetragen. Sie löst sich darin zunächst vollständig auf, wobei die Flüssigkeit tief dunkelviolette Färbung annimmt. Mit dem Zusatz des metallhaltigen Oxydationsmittels fährt man solange fort, bis dieses nicht mehr angegriffen wird. Schon bevor dieser Punkt erreicht ist, scheiden sich aus der Flüssigkeit metallisch flimmernde Kristalle aus. Ist die Kristallisation beendet, so wird abfiltriert und das erhaltene Produkt auf Ton getrocknet. Ausbeute: 5 g Amidinchlorhydrat gaben etwa 1½ g der neuen Verbindung.

Die erhaltene Substanz lässt sich aus heissem Wasser, von welchem etwa 12 Teile einen Teil lösen, umkristallisieren; doch bleibt dabei eine nicht unbeträchtliche Menge in der Mutterlauge gelöst. Rationeller geschieht deshalb das Reinigen des Körpers durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther.

Die Verbindung kristallisiert in schönen, undurchsichtigen Plättchen von rhombischem Umriss. Sie ist dunkelbraun mit Stich ins Violette und besitzt lebhaften metallischen Oberflächenschimmer.

Sie zersetzt sich, ohne zu schmelzen, allmählich beim Erhitzen über 250°. Lufttrocken enthält sie zwei Moleküle Kristallwasser, welche vor der Analyse durch Trocknen bei 105° entfernt wurden.

Analyse:

I. 0,3338 g Substanz gaben 0,3587 g CO_2, 0,1693 g H_2O.
0,1267 g „ „ 30,6 ccm N bei 20°, 708 mm.
0,2639 g „ „ 0,0480 g Co.
0,2506 g „ „ 0,1075 g Ag Cl.
II. 0,2071 g „ „ 49,8 ccm N bei 20°, 719 mm.
0,2452 g „ „ 0,0451 g Co.
0,2843 g „ „ 0,1220 g Ag Cl.

$C_8H_{17}N_6O_2CoCl$.

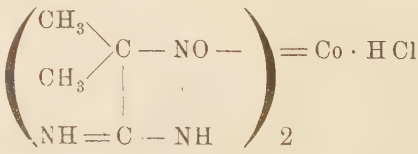
Berechnet:

C = 29,67; H = 5,25; N = 25,96; Co = 18,23; Cl = 10,97 %

Gefunden:

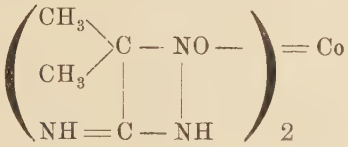
I. C = 29,31; H = 5,63; N = 25,7 ; Co = 18,19; Cl = 10,61 %
II. — ; — ; „ = 25,96; „ = 18,39; „ = 10,62 %.

Beim Behandeln mit Säuren wird die Verbindung ohne Gasentwicklung fast augenblicklich zerstört unter Bildung von Kobalto- und Nitroso-Isobutyramidin-Salz. Sie enthält somit das Kobalt in zweiwertiger Form, was in Übereinstimmung damit steht, dass, wie die Ergebnisse der Analysen zeigen, in dieser Verbindung nur zwei Reste von Nitroso-Isobutyramidin an ein Atom Metall gebunden sind. Der Verbindung kommt somit die Struktur



und der Name Cobalto-Isobutyr-Adonium-Chlorhydrat zu.

Im Gegensatz zu seiner Unbeständigkeit gegen Säuren zeigt sich der Komplex gegen die Einwirkung kalter konzentrierter Kalilauge widerstandsfähig und es lässt sich die freie Base



gewinnen.

Cobalto-Isobutyr-Adin.

Diese Verbindung lässt sich aus ihren Salzen auf die eben angedeutete Weise, besser nach dem für das Ferri-Isobutyr-Adin geschilderten Verfahren mittels Bleihydroxyd aus dem Jodhydrat erhalten. Auf die letztere Weise dargestellt, bildet die Substanz ein Aggregat von schokoladebraunen, messinggelb schimmernden, prismatischen Kristallen, welche aus der Luft Kohlensäure anziehen.

Nach einigem Stehen im Exsikkator über Ätzkali und Schwefelsäure enthielt die Verbindung noch drei Moleküle Kristallwasser, die beim Trocknen im Vakuum bei 100° vollständig entwichen.

Analyse:

0,1531 g Substanz gaben 0,1860 g CO_2; 0,0799 g H_2O.
0,1054 g „ „ 27,8 ccm N bei 21°,722 mm.
0,1614 g „ „ 0,0327 g Co.

$C_8 H_{16} N_6 O_2 Co$.

Ber.: C = 33,45; H = 5,57; N = 29,27; Co = 20,56%
Gef.: „ = 33,13; „ = 5,8 ; „ = 28,48; „ = 20,26%.

Die Substanz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, allmählich bei ca. 250°. Sie ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; die Lösung besitzt dunkelviolette Farbe. Ganz unlöslich in Äther.

Aus dieser Base lassen sich ihre verschiedenen Salze durch Zusatz der berechneten Menge (ein Äquivalent) Säure zu ihrer konzentrierten Lösung erhalten. Durch überschüssige Säure wird die Verbindung zerstört.

Cobalto-Isobutyr-Adonium-Salze.

Die Bildungsweisen dieser Verbindungen entsprechen ganz denen der bereits geschilderten Metall-Adoniumsalze.

Jodhydrat.

Durch doppelte Umsetzung von Cobalto-Isobutyr-Adonium-Chlorhydrat mit Jodkalium in konzentrierten Lösungen wird das in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche Jodhydrat des Cobalto-Isobutyr-Adins erhalten. Es scheidet sich aus der Flüssigkeit in Gestalt bronzeglänzender, prismatischer Kristalle von schokoladebrauner Farbe aus.

Die Verbindung zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 250°. Die Substanz wurde zur Analyse bei 105° getrocknet.

Analyse:

0,2379 g Substanz gaben 0,1356 g Ag J.

$C_8 H_{17} N_6 O_2 Co J$. Ber.: J = 30,60%

Gef.: J = 30,80%.

Das Bromid und das Karbonat, beide ebenfalls durch doppelte Umsetzung erhalten, glichen in Bezug auf Aussehen und Löslichkeit dem Chlorhydrat.

Absorptionsspektrum der Cobalto-Isobutyr-Adonium-Salze.

Das Absorptionsspektrum der dunkel-violetten Lösungen der Cobalto-Isobutyr-Adoniumsalze ist charakterisiert durch ein unscharf begrenztes dunkles Band, welches einen kleinen Teil

von Rot, ausserdem Orange, Gelb und Grün verdeckt. Sein Maximum entspricht einer Wellenlänge von etwa 525.

IV. Nickelo-Isobutyr-Adin.

Lässt man sog. „Nickelsuperoxyd“ ($Ni_4 O_7$?),[1]) hergestellt durch Zusatz von Überschuss einer Lösung von unterchlorigsaurem Alkali zu Nickelsulfatlösung, auf Hydroxylamino-Isobutyr-Amidin-Chlorhydrat-Lösung einwirken, welche mit Ammoniak versetzt ist, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine tiefweinrote Färbung an und scheidet nach dem Filtrieren einen nickelhaltigen Körper in schokoladebraunen, schwach bronzeglänzenden Kristallen ab, wobei sie fast farblos wird.

Dieselbe Verbindung entsteht beim Zufügen einer konzentrierten Nickelnitratlösung zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von salzsaurem Nitroso-Isobutyr-Amidin.

Die beste Ausbeute an der neuen Verbindung erhält man jedoch auf folgendem Wege: Man setzt zu einer kalt gesättigten Lösung von Hydroxylamino-Isobutyramidin-Chlorhydrat eine konzentrierte Lösung von Nickelnitrat und fügt dazu soviel wässerigen Ammoniak, dass die Flüssigkeit stark darnach riecht. Die Lösung färbt sich sogleich von der Oberfläche aus rot und bereits nach kurzer Zeit beginnt eine Kristallausscheidung, welche nach etwa zwölfstündigem Stehen an der Luft beim Durchleiten eines langsamen Stromes von Sauerstoff aber in viel kürzerer Zeit beendet ist. Ausbeute: 5 g salzsaures Hydroxylamino-Isobutyr-Amidin geben 2,5 g der neuen Verbindung.

Nach dem Auswaschen mit Wasser ist die Substanz analysenrein. Sie besteht aus braunen, prismatischen Kristallen, welche schwachen bronzefarbigen Oberflächenschimmer zeigen, doppelbrechend und dichroitisch (von hellrot nach dunkelrot)

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1865, 303.

sind. Zu Pulver zerrieben, besitzt die Verbindung schöne, karmoisinrote Farbe. Sie löst sich nur in reinem Wasser und auch darin nur spurenweise. In allen anderen Lösungsmitteln ist sie vollständig unlöslich. Fügt man zur wässerigen Lösung, welche schwache Rosafarbe besitzt, etwas Alkohol oder irgend eine Salzlösung, so scheiden sich die minimalen Mengen der Nickelverbindung, welche in der Lösung enthalten sind, unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder aus.

Die Substanz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Lufttrocken enthält sie ein Molekül Kristallwasser, welches sich durch Trocknen bei 105° entfernen lässt.

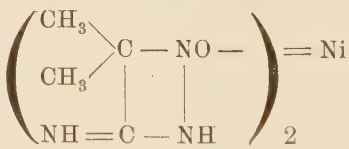
Analyse:

I. 0,1663 g Substanz gaben 0,2061 g CO_2, 0,0901 g H_2O.
0,1121 g „ „ 30,1 ccm N bei 17°, 713 mm.
0,2371 g „ „ 0,0489 g Ni.
II. 0,1503 g „ „ 0,1847 g CO_2, 0,0808 g H_2O.
0,0961 g „ „ 26,05 ccm N bei 21°, 716 mm.

$C_8H_{16}N_6O_2Ni$.

Ber.: C = 33,57; H = 5,59; N = 29,37; Ni = 20,21%
Gef.: I. „ = 33,80; „ = 6,02; „ = 29,19; „ = 20,62%
II. „ = 33,52; „ = 5,97; „ = 29,03; —

Den Ergebnissen der Analyse zufolge liegt somit das Nickelo-Isobutyr-Adin vor von der Zusammensetzung



Ausser durch seine Schwerlöslichkeit unterscheidet sich dieser Körper noch dadurch wesentlich vom Mangani-, Ferri- und Cobalto-Isobutyr-Adin, dass er nach den Ergebnissen vieler Versuche im Gegensatz zu diesen Verbindungen zur Salzbildung nicht befähigt ist. Freie Säuren und ebenso Lösungen

saurer Salze zerstören ihn nämlich momentan unter Bildung von Nitrosoisobutyramidin- und Nickelo-Salz. Lösungen von sauer reagierenden Salzen, z. B. von Aluminiumsulfat, nehmen ihn mit blauvioletter Farbe auf; doch tritt auch in diesem Falle sehr bald Zersetzung unter Entfärbung ein.

Alkalien gegenüber erweist sich das Nickelo-Isobutyr-Adin als ungemein beständig. So wird es weder von Kalilauge 1 : 1 noch von konzentriertem wässerigem Ammoniak beim Erwärmen zerstört.

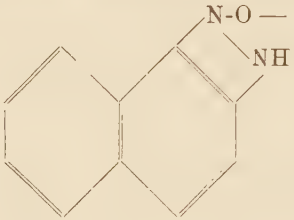
Die bei der Darstellung der Verbindung zuerst erhaltene weinrote Lösung, welche nach einigem Stehen die Nickelverbindung vollständig ausscheidet, zeigte bei der Prüfung auf ihr Absorptionsspektrum ein je nach der Konzentration der Flüssigkeit sehr verschieden breites, dunkles Band im Gelb und Grün, das unscharf begrenzt ist und kein deutliches Maximum besitzt. Seine Mitte entspricht ungefähr einer Wellenlänge von 545.

Über die Farbstoffnatur des Cobalto- und Nickelo-Adins.

Tränkt man Wolle, welche mittels Kobalt- oder Nickel-Acetat gebeizt ist, mit einer wässerigen, schwach ammoniakalischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamino-Isobutyr-Amidin und trocknet sie darnach langsam an der Luft, so bilden sich die betreffenden Metall-Adine auf der Faser und werden auf dieser fixiert. Die mit Kobalt gebeizte Wolle nimmt dabei dunkelbraunviolette, die mit Nickel gebeizte braunstichig-karmoisinrote Farbe an. Beide Töne sind sehr alkalibeständig, vertragen jedoch die Einwirkung von Säuren nicht.

Es ist hier zu erwähnen, dass das α-Nitroso-β-Naphtylamin, welches gleich dem Nitroso-Isobutyramidin eine Nitroso- und eine Amido-Gruppe an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthält, sich zum Färben von Wolle, welche mit

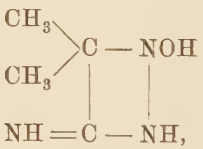
Eisen, Kobalt oder Nickel gebeizt ist, eignet.[1]) Es legt das den Gedanken nahe, dass der organische Rest der hiebei entstehenden metallhaltigen Farbstoffe möglicherweise die Struktur



besitzen und somit als Naphtyl-Adin bezeichnet werden könnte. Da jedoch nach den neueren Annahmen die aromatischen Nitroso-Amido-Verbindungen chinoiden Charakter besitzen, so erscheint auch für das Nitrosonaphtylamin die Annahme chinoider Struktur als die berechtigtere.

Über das Salzbildungsvermögen der Metall-Isobutyr-Adine.

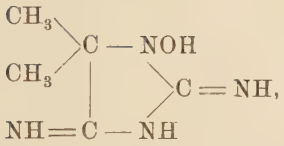
Wie an früherer Stelle gezeigt wurde, sind die Metall-Isobutyr-Adine aufzufassen als komplexe Metallverbindungen eines Körpers



welcher als tautomere Form des Nitroso-Isobutyramidins und als ein „zyklisches Amidin“ bezeichnet werden kann.

Da das Nitroso-Isobutyr-Amidin, gleichwie jedes andere Amidin, eine starke Base ist, so lässt sich mit ziemlich grosser Sicherheit annehmen, dass es auch in seiner tautomeren Form basische Eigenschaften besitzt, um so mehr, als ein anderes ringförmiges Derivat dieses Amidins, das Porphyrexin

[1]) Kalle u. Co. D.R.P. 58851.



auch mit starken Säuren vollkommen neutrale Salze bildet.

Bezüglich der Salzbildung der Metall-Isobutyr-Adine ist deshalb der Gedanke am nächstliegenden, dass diese Salzbildung an den Amidinresten des Komplexes stattfindet, eine Annahme, gegen welche es keinen Einwand gäbe, wenn die Metall-Adine ebensoviele Säure-Äquivalente zu binden vermöchten, als sie Amidinreste enthalten. Letztere Bedingung aber erfüllen die genannten komplexen Basen durchaus nicht, da z. B. das Mangani-Isobutyr-Adin als einsäurige Base fungiert, während es doch im Molekül drei Amidinreste enthält.

Um mit dem genannten Verhalten der Manganverbindung die Auffassung, die Salzbildung der Komplexe geschehe an den Amidinresten, in Einklang zu bringen, müsste man entweder eine Verschiedenartigkeit der im Mangani-Adin enthaltenen Amidinreste annehmen, was jedoch die Konstitution dieses Komplexes nicht zulässt; oder aber man hätte anzunehmen, dass aus irgend welchem Grunde durch die Addition eines Säureäquivalentes an einen Amidinrest des Mangani-Adins die basischen Kräfte des ganzen Komplexes derartig erschöpft werden, dass die andern im Molekül vorhandenen Amidinreste nicht mehr als Basen wirken können. Eine solche gegenseitige Abhängigkeit der Amidinreste in ihrer Funktion als Basen lässt sich aber durch nichts begründen und sie steht auch im Widerspruch mit der, zur Erklärung der Salzbildung der Adine in obiger Weise gerade zu Grunde gelegten Ansicht, dass die Amidinreste an sich und unabhängig vom Komplex basischen Charakter besitzen.

Ein weiteres Moment, welches gegen die Auffassung spricht, dass die Säure in den Metall-Isobutyrsalzen an die Amidinreste gebunden sei, ergeben die Versuche bezüglich des Verhaltens von Mangani-Adin gegen Jodmethyl und Jodäthyl. Wäre einer der in diesem Metall-Adin enthaltenen Amidinreste der Träger der basischen Eigenschaften der Verbindung, so liesse sich als Resultat der Einwirkung von Jodalkyl auf die komplexe Base ein Anlagerungsprodukt oder ein am Stickstoff substituiertes Produkt erwarten. Die mehrfach variierten Versuche führten indessen stets nur zum Jodhydrat der unveränderten Base, was darauf schliessen lässt, dass der Sitz der Basizität der Verbindung nicht in den Amidinresten zu suchen ist. Allerdings verliert der gegen die bisher interpretierte Auffassung der Metall-Adonium-Salze soeben angeführte Grund an Beweiskraft durch den Umstand, dass es ebensowenig gelang, durch Einwirkung von Jodmethyl auf freies Nitroso-Isobutyr-Amidin ein entsprechendes Anlagerungs- oder Substitutions-Produkt zu erhalten, eine Tatsache, welche jedoch höchst wahrscheinlich nur in der Zersetzlichkeit dieses freien Amidins begründet ist. Die geringe Beständigkeit dieser Substanz erlaubte nämlich nicht die Anwendung geeigneter Arbeitsbedingungen; so veranlasste z. B. schon ein schwaches Erwärmen der mit Jodmethyl versetzten alkoholischen Lösung des Amidins eine tiefgehende Zersetzung des Moleküls, bei welcher neben anderen Produkten hauptsächlich Acetoxim entstand.

Auf Grund all' dieser Ausführungen lässt sich nicht bestreiten, dass wichtige Tatsachen mit der bisher interpretierten Auffassung des Wesens der Metall-Adoniumsalse nicht in Einklang zu bringen sind, weshalb mir eben diese besprochene Auffassung als Erklärung für die Salze der komplexen Basen kaum annehmbar zu sein scheint.

Da nicht zu verkennen ist, dass die ganze Zusammen-

setzung der einzelnen Komplexe einen bestimmten Einfluss auf die Basizität der betreffenden Verbindungen ausübt, so scheint mir die Annahme berechtigt, dass in den Metall-Isobutyr-Adinen, soweit sie überhaupt basische Natur besitzen, der ganze Komplex als Base funktioniert, nicht aber ein Teil desselben (wie der Amidinrest).

Es steht diese Annahme nicht in unvereinbarem Gegensatz zu der an früherer Stelle ausgesprochenen Ansicht, es besitze das zyklische Nitroso-Isobutyramidin jedenfalls die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden. Es lässt sich nämlich denken, dass ebensogut als z. B. das Mangan in seiner Adin-Verbindung bezüglich seiner Reaktionsfähigkeit gegen Schwefelwasserstoff, Kalilauge u. s. w. komplex verhüllt ist, ebenso auch der Amidinrest in Bezug auf seine Affinität zur Säure maskiert sein kann.

Wendet man die Annahme, dass bei den Metall-Isobutyr-Adinen die ganzen Moleküle als Basen wirken, auf das Mangani-Isobutyr-Adin an, so führt dies dazu, im letzteren eine Verbindung zu erblicken, welche in Bezug auf die Salzbildung ein vollständiges Analogon zum Ammoniak bildet. Einer Addition von Säure an Ammoniak

$$N \equiv H_3 + HX$$

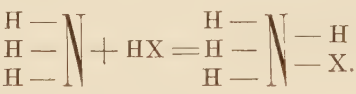
steht bei der komplexen Manganverbindung eine analoge Addition

$$Mn \equiv (C_4 H_8 N_3 O)_3 + HX$$

gegenüber.

Es ist deshalb anzunehmen, dass eine Erklärung, welche für die Bildungsweise der Ammonsalze Gültigkeit hat, wohl auch für die komplexe Manganverbindung anwendbar sein muss. Wie weit die Theorie der Ammoniumsalze sich auf die Mangani-Adoniumsalze (und damit auch auf die übrigen Metall-Adoniumsalze) übertragen lässt, soll im folgenden untersucht werden.

Nach der bis in die letzteren Jahre allgemein herrschenden Ansicht soll die Bildung der Ammoniumsalze in der Weise vor sich gehen, dass der Stickstoff, welcher im Ammoniak als dreiwertiges Kern-Atom auftritt, Säuren gegenüber eine vierte und fünfte Valenz aufrichtet und mit Hilfe zu einer dieser Bindungskräfte das Säure-Radikal und den Säure-Wasserstoff fixiert. Dieser Annahme entspricht das Schema



Überträgt man diese Art der Formulierung der Ammonsalze auf die Mangani-Isobutyr-Adoniumsalze, so kommt man zum Formelbild

An dieser Formel muss die Bindung zwischen dem Metall und dem Wasserstoff unbedingt befremden.

Zu einem passenderen Ausdruck für die Mangani-Adonium-Salze kommt man, wenn man die vor einigen Jahren von A. Werner[1]) für die Ammoniumsalze aufgestellte Theorie auf den metallhaltigen Komplex überträgt.

Um die Ammoniumsalze und weiterhin die ganze Klasse der sogenannten Molekularverbindungen zu erklären, unterscheidet Werner zwei Arten von chemischer Affinität, die er als „Hauptvalenzen“ und „Nebenvalenzen“ bezeichnet.

Unter Hauptvalenzen versteht er chemische Bindekräfte, „welche befähigt sind, solche Radikale (einfache oder zusammengesetzte) miteinander zu verbinden, die entweder als selbständige Jonen auftreten können oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist“.

[1]) Ann. 322, 269.

Nach Werners Auffassung können durch Hauptvalenzen verbunden werden: —Cl, —Na, $-NO_2$, $-CH_3$ u. s. w.

Als Nebenvalenzen bezeichnet Werner „Affinitätswirkungen, welche Radikale durch atomare Bindung aneinander zu ketten vermögen, die weder als selbständige Jonen wirken noch mit Radikalen, die als Jon auftreten, äquivalent sein können".

Nebenvalenzen können somit verbinden die Gruppen: $-OH_2$, $-NH_3$, ClK, $CrCl_3$ etc.

Die Addition von Chlorwasserstoff oder einem beliebigen Säure-Äquivalent an Ammoniak geschieht nun nach Werner dadurch, dass zwischen dem Stickstoff des Ammoniaks und dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs eine „Nebenvalenz" in Funktion tritt. Diesen Vorgang drückt Werner durch die Formulierung:

$$H_3 \equiv N + HCl = H_3 \equiv N \cdots HCl$$

aus.

Werners Theorie der Ammoniumsalze auf die Mangani-Adoniumsalze übertragen, führt zur folgenden Formulierung der letzteren:

$$(C_4H_8N_3O)_3 \equiv Mn + HX = (C_4H_8N_3O)_3 \equiv Mn \cdots HX.$$

Wegen der Analogie, welche zwischen dem Mangani- und dem Ferri- und Cobalto-Isobutyr-Adin besteht, ergibt für die Salze der beiden letztgenannten Basen die Formulierung

$$(C_4H_8N_3O)_3 \equiv Fe \begin{matrix} \cdots HX \\ \cdots HX \end{matrix} \text{ und}$$

$$(C_4H_8N_3O)_2 = Co \cdots HX.$$

Da das Nickel-Isobutyr-Adin zur Säure-Addition nicht befähigt ist, so muss man annehmen, dass es in dieser komplexen Verbindung keine „Nebenvalenz" besitzt.

Ob die obigen Formelbilder, wie sie sich für die Metall-Isobutyr-Adoniumsalze unter Anwendung der Werner'schen

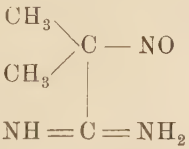
Theorie der Ammoniumsalze auf diese Klasse komplexer Verbindungen ergeben, das Wesen der Sache richtig treffen, lässt sich schon mit Rücksicht darauf, dass die Werner'sche Theorie der Haupt- und Neben-Valenzen zweifellos noch allgemeinerer Erprobung und Bestätigung, als sie bisher erfahren, bedarf, zunächst noch nicht sagen. Gleichwohl scheinen sie mir vorläufig der annehmbarste Ausdruck für die Natur der Metall-Isobutyr-Adonium-Salze zu sein.

Anhang.

Über das freie Nitroso-Isobutyramidin.

Während die Salze der Amidine im allgemeinen gut kristallisierende Körper von leidlicher Beständigkeit darstellen, sind die Basen, welche ihnen zu Grunde liegen, in freiem Zustande recht unbeständige Verbindungen, welche bei Gegenwart von Wasser leicht unter Ammoniak-Abspaltung in Säureamide übergehen. Besonders die der aliphatischen Reihe angehörenden freien Amidine sind, soweit sie bis jetzt dargestellt wurden, äusserst labil, so dass nach A. Pinner[1]) ihre Isolierung überhaupt nicht gelingen soll.

Es zeigte sich, dass das freie Amidin der Nitroso-Isobuttersäure, das die Konstitution



besitzt, unter den Amidinen der Fettreihe eine bemerkenswerte Ausnahme bildet, da es leicht zu isolieren ist und gutes Kristallisationsvermögen besitzt.

Filtriert man nämlich eine kalte, konzentrierte, wässerige Lösung von salzsaurem Nitroso-Isobutyramidin in eisgekühlte Kalilauge 1 : 1, so erhält man fast augenblicklich die genannte

[1]) A. Pinner: „Die Imidoäther und ihre Derivate“ S. 90.

Base als eine Abscheidung weisser, prismatischer Kriställchen. Ausbeute: 50—60% der Theorie.

Der Körper löst sich ziemlich schwierig und nur langsam in Alkohol und in Wasser. Seine Lösungen in diesen Solventien sind grünlich-blau gefärbt. Durch Zusatz von Äther, in welchem die Substanz völlig unlöslich ist, zur alkoholischen Lösung lässt sich die Verbindung in kristallisierter Form wieder zur Abscheidung bringen.

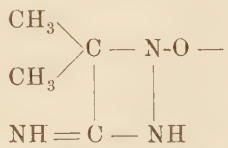
Schmelzpunkt: 123—124° unter plötzlicher Zersetzung.

An der Luft zieht das freie Amidin begierig Kohlensäure an. Um es zur Analyse zu trocknen, wurde es etwa 48 Stunden im Vakuum über Natronkalk und Ätzkali aufbewahrt.

Analyse:

I. 0,1167 g Substanz gaben 0,1774 g CO_2, 0,0851 g H_2O.
0,0846 g „ „ 28,1 ccm N bei 19°, 717 mm.
II. 0,1204 g „ „ 40,45 ccm N bei 21°, 722 mm.
$C_4H_9N_3O$. Ber.: C = 41,76; H = 7,83; N = 36,52%
Gef.: I. „ = 41,46; „ = 8,1 ; „ = 35,98%
II. — ; — ; „ = 36,28%.

Den Amidinresten, welche in den Metall-Isobutyr-Adinen enthalten sind, wurde die Struktur



zugeschrieben. Es wäre von Interesse gewesen, wenn es gelungen wäre, das Nitroso-Isobutyramidin selbst in seiner zyklischen Form, und wenn auch nur in Lösung, aufzufinden.

Da die wässerigen und alkoholischen Lösungen des freien Amidins, wie oben bereits gesagt wurde, grünlich-blaue Farbe besitzen, so ist anzunehmen, dass sie das Nitroso-Isobutyramidin als normale Nitrosoverbindung enthalten. In wasserfreier Blau-

säure dagegen löst sich bei Zimmertemperatur das Amidin in reichlicher Menge, ohne dass die Flüssigkeit dabei Blaufärbung annimmt. Wenn es sich hätte nachweisen lassen, dass diese Lösung die Verbindung in mono-molekularem Zustand (und ferner nicht als Anlagerungsprodukt von Blausäure an das Amidin) enthält, so wäre man zur Annahme berechtigt, dass in ihr das gesuchte Tautomere des Nitroso-Isobutyramidins vorhanden ist. Leider misslang jedoch der Versuch einer Molekulargewichtsbestimmung der Substanz mit wasserfreier Blausäure als Lösungsmittel, da sich zeigte, dass die abgekühlte Blausäure bei einer Temperatur nahe ihrem Gefrierpunkt nur noch Spuren des Amidins zu lösen vermag.

Es ist nicht ganz ausgeschlossen, dass das Nitroso-Isobutyramidin im kristallisierten Zustand die ringförmige Struktur besitzt. Es würde das die vergleichsweise überraschende Beständigkeit dieses freien Amidins erklären. Es liess sich jedoch kein weiterer Anhaltspunht finden, der obige Annahme stützen könnte.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Allgemeines	5—6
I. Mangani-Isobutyr-Adoniumverbindungen	6—26
II. Ferri-Isobutyr-Adoniumverbindungen	27—32
III. Cobalto-Isobutyr-Adoniumverbindungen	32—37
IV. Nickelo-Isobutyr-Adin	37—39
Über die Farbstoffnatur des Cobalto- und Nickelo-Isobutyr-Adins	39—40
Über das Salzbildungsvermögen der Metall-Isobutyr-Adine	40—46
Anhang. Über das freie Nitroso-Isobutyramidin . . .	47—49

Vita.

Geboren am 22. März 1879 als Sohn des k. Rechnungsrates G. Schlenk zu München, besuchte ich, Wilhelm Schlenk, vom Herbst 1889 ab die drei untersten Klassen des Kgl. Maximiliansgymnasiums in München und trat dann in das Kgl. Realgymnasium zu München über, das ich im Sommer 1898 absolvierte.

Nach der Immatrikulation auf der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München beschäftigte ich mich während der ersten zwei Semester hauptsächlich mit dem Studium englischer und romanischer Philologie. Mit dem Wintersemester 1899/1900 begann ich das Studium der Chemie.

Im März 1901 unterzog ich mich der sogen. „Verbandsprüfung“. Seit dem Sommersemester des gleichen Jahres bis heute war ich als Assistent an der analytischen Abteilung des chemischen Laboratoriums des Staates tätig.